



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 188 325**

⑫ Número de solicitud: 200001699

⑬ Int. Cl.7: **C04B 35/45**  
**H01L 39/24**

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **07.07.2000**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2003**

Fecha de la concesión: **30.09.2004**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **16.11.2004**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2004**

⑲ Titular/es: **Consejo Superior de  
Investigaciones Científicas  
Serrano, 117  
28006 Madrid, ES**

⑳ Inventor/es: **Piñol Vidal, Salvador;  
Martínez Bastidas, David y  
Varessi, Enrico**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Procedimiento de obtención de cintas, hilos o láminas superconductoras de  $\text{Hg}_{1-x}\text{M}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  con sustratos de base Ag.**

㉓ Resumen:

Procedimiento de obtención de cintas, hilos o láminas superconductoras de  $\text{Hg}_{1-x}\text{M}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  con sustratos de base Ag.

Procedimiento de obtención de cintas, hilos o láminas superconductoras de  $\text{Hg}_{1-x}\text{M}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  utilizando la Ag y sus aleaciones como soporte o sustrato metálico, con las siguientes etapas: a) preparación de una mezcla homogénea del óxido mixto superconductor o de los óxidos precursores multifásicos correspondientes con un exceso de Hg, HgO, CaHgO<sub>2</sub> u otra fuente de mercurio cuyo objetivo sea saturar la Ag en forma de amalgama; b) las reacciones simultáneas vapor-sólido producidas entre 700°C y 900°C para dar lugar a la formación, recristalización y conexión de los granos superconductores mientras que la reacción de amalgamación con la Ag transcurre paralelamente con el exceso de Hg (vapor); c) repetición del proceso b previa nueva deformación plástica de la lámina, cinta o hilos por prensado, laminado o trefilado para mejorar la textura del superconductor.

ES 2 188 325 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Procedimiento de obtención de cintas, hilos o láminas superconductoras de  $\text{Hg}_{1-X}\text{M}_X\text{Ba}_{2-Y}\text{Sr}_Y\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  con sustratos de base Ag.

## Sector de la técnica

Materiales cerámicos superconductores. Cintas, hilos o láminas superconductoras de  $\text{Hg}_{1-X}\text{M}_X\text{Ba}_{2-Y}\text{Sr}_Y\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  utilizando la Ag y sus aleaciones como soporte o sustrato metálico

## Introducción

Los materiales cerámicos superconductores de fórmula general  $\text{Hg}_{1-X}\text{M}_X\text{Ba}_{2-Y}\text{Sr}_Y\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  presentan actualmente un gran interés como superconductores de alta temperatura crítica (Tc) y elevadas corrientes críticas (Jc) utilizables en diversos sistemas de ingeniería eléctrica, tales como cables y cintas transportadoras de alta densidad de corriente, bobinas superconductoras para crear intensos campos magnéticos o láminas delgadas o gruesas para dispositivos electromagnéticos.

El especial interés que presentan este tipo de superconductores es que poseen la Tc y Jc más alta alcanzada hasta la fecha de todos los superconductores conocidos de alta temperatura crítica siendo Tc=134K a presión atmosférica y Jc  $\approx 10^6$  A/cm<sup>2</sup> a la temperatura del nitrógeno líquido (77K) y campo magnético nulo.

La obtención de cintas e hilos superconductores de estos materiales sobre sustratos metálicos, está limitada por el hecho de encontrar un metal o aleación compatible con las reacciones que suceden a alta temperatura durante la síntesis del superconductor: formación de capas de óxidos sobre el metal, reacción entre el metal y el superconductor y amalgamación del metal con el Hg.

La Ag es un metal que puede utilizarse como sustrato de estos superconductores, ya que no reacciona con el superconductor ni forma capas de óxidos en la interfase. Sin embargo, reacciona con el Hg y forma amalgamas con relativa facilidad. Esta reacción de amalgamación dificulta la formación del superconductor debido a que la Ag absorbe los vapores de Hg durante la síntesis del superconductor. Sin embargo, la utilización de un exceso de Hg líquido HgO, CaHgO<sub>2</sub> o cualquier otra fuente de Hg que sature la superficie del metal durante la reacción, permite la obtención de láminas, cintas e hilos superconductores de alta corriente crítica de buena calidad.

Los sustratos o soportes de base Ag están siendo empleados con éxito para los superconductores de la familia:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ya que no presentan ninguna reacción de amalgamación [US5942466. Processing of (Bi,Pb)SCCO superconductor in wires and tapes; WO9639721. Processing of (Bi,Pb)SCCO superconductor in wires and tapes]. Sin embargo la Tc y Jc que se obtienen son considerablemente inferiores a los superconductores de la familia del Hg. Por otra parte, los superconductores de la familia  $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (donde Tr = tierra rara) también son compatibles con los sustratos de base Ag, sin embargo estos superconductores necesitan textura biaxial para poder presentar corrientes críticas elevadas

[US5063201. Method to produce YbaCuO superconducting wires and tapes; EP0866508. Method of preparing rare earth-barium-cuprate superconductors].

## Descripción de la invención

El procedimiento de obtención de cintas, hilos o láminas superconductoras de  $\text{Hg}_{1-X}\text{M}_X\text{Ba}_{2-Y}\text{Sr}_Y\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  en tubos o sustratos de base Ag. Los materiales de partida son:

- El superconductor previamente sintetizado o una mezcla multifásica de los óxidos que lo componen.
- Hg (líquido), HgO, CaHgO<sub>2</sub> o una fuente externa de Hg vapor en exceso necesario para alimentar la reacción de amalgamación con la Ag.
- La cinta, tubo, o sustrato de Ag o alguna de sus aleaciones donde se va a depositar o introducir el superconductor.

Con estos materiales de partida se procede a la preparación de la cinta, hilo o lámina superconductor.

El contenido de la mezcla de polvos superconductores u óxidos precursores se deposita sobre la cinta o sustrato de base Ag o se introduce en el interior de un tubo de base Ag mediante procedimientos convencionales. Posteriormente, se introduce el conjunto en un recipiente herméticamente cerrado para evitar pérdidas de Hg. El Hg para la síntesis del superconductor y para saturar la reacción de amalgamación con la Ag, se puede introducir junto con la mezcla de polvos iniciales (fuente interna) o separadamente dentro del recipiente hermético (fuente externa). Finalmente, se sinteriza en un horno a una temperatura comprendida entre 700°C y 900°C según la composición. Las velocidades óptimas de calentamiento y de enfriamiento pueden ser variables dependiendo también de la composición.

Durante el tratamiento térmico tienen lugar las reacciones siguientes:

- A 355°C hierve el Hg(líquido) y los vapores saturan la superficie de la Ag. Si se utiliza HgO como fuente de mercurio, la temperatura de descomposición empieza a  $\approx 450^\circ\text{C}$  y si se utiliza CaHgO<sub>2</sub> la descomposición se retarda hasta  $\geq 600^\circ\text{C}$ .

- Por encima de 500°C empieza a tomar importancia la reacción de amalgamación entre el Hg y la Ag debido a un proceso de difusión en estado sólido cuyo coeficiente es activado por la temperatura según la secuencia:

Hg(vapor) — Hg (adsorbido) — Hg(amalgama)

- Entre 700°C y 800°C se produce la reacción de síntesis o sinterización del superconductor simultáneamente con la reacción de amalgamación. El exceso de Hg tiene que ser suficiente para saturar la reacción de amalgamación. La presión parcial de Hg en el interior del recipiente debe ser igual o

superior a la presión de equilibrio del superconductor. En estas condiciones el superconductor no pierde Hg y puede realizarse la síntesis, recristalización y conexión de los granos superconductores.

- Entre 800°C y 900°C también se produce la formación del superconductor, pero puede evitarse la reacción de amalgamación debido a un cambio de mecanismo en la reacción. Este cambio de mecanismo es debido a la inestabilidad de la amalgama a alta temperatura y depende de la presión total de Hg en el interior del recipiente. En estas condiciones, la reacción de amalgamación se invierte y la Ag pierde el mercurio que ha amalgamado durante la etapa de calentamiento.
- Para aumentar la corriente crítica del superconductor pueden realizarse nuevas sinterizaciones previo prensado por métodos convencionales tales como laminado o trefilado. De esta forma, los granos superconductores crecen y se posicionan progresivamente con el plano cristalográfico ab paralelo a la superficie de la Ag. Este proceso de texturación produce un gran incremento de Jc.

### Descripción de la figura

Fig. 1.- Esquema del procedimiento

A1 Oxidos Precursores

A2 Hg (vapor)

A3 Polvo Superconductor

B Ag Cintas, hilos, substratos

C Reacción vapor-sólido síntesis del superconductor amalgamación

### Ejemplo 1

El siguiente ejemplo ilustra como se puede obtener una cinta superconductora monofilamentar según el procedimiento descrito en la presente invención.

Para la preparación de una cinta superconductora monofilamentar de 0.5 m de longitud se introduce 3 gr de polvo del superconductor en un tubo de Ag de 10 cm de longitud y 5 mm de diámetro interior. Se estira y alarga lela la longitud indicada por el método PIT (Powder in Tube) y se lamina hasta 240  $\mu\text{m}$  de espesor y 4 mm de anchura. La sección correspondiente al superconductor es de aproximadamente 1/3 de la sección total de la cinta. Después, se introduce en un tubo de cuarzo de diámetro ligeramente superior. El tubo de cuarzo se sella al vacío con la cinta y 1 gr de Hg líquido en su interior y se calienta según el ciclo térmico siguiente:

- a) Rampa de calentamiento de 200°C/h hasta 810°C.
- b) Permanencia de 1 ha 810°C.
- c) Rampa de enfriamiento de 60°C/h hasta 750°C.

d) Permanencia de 10 h a 750°C.

e) Rampa de enfriamiento de 200°C hasta temperatura ambiente.

A 810°C la reacción vapor-sólido es muy rápida mientras la reacción de amalgamación no se produce. Posteriormente la reacción de formación y conexión de los granos superconductores se completa a 750°C donde transcurre paralelamente con la reacción de amalgamación.

Para mejorar la calidad de la textura y aumentar Jc, se lamina de nuevo la cinta hasta una reducción del 20 % y se vuelve a sellar en un tubo de cuarzo en las mismas condiciones de la primera etapa reproduciendo el mismo tratamiento térmico. De esta forma se obtiene una cinta superconductora cuya corriente crítica depende del grado de textura obtenido.

### Ejemplo 2

El siguiente ejemplo nos ilustra como puede obtenerse una bobina superconductora con una cinta de 0.6 m de longitud, 200  $\mu\text{m}$  de espesor y 4 mm de anchura según el procedimiento descrito en la presente invención.

Se prepara la cinta de 500 mm x 4 mm x 240  $\mu\text{m}$  por el método PIT tal como se ha descrito en el ejemplo anterior y se sella al vacío junto con 1 gr de Hg líquido en un tubo de cuarzo de longitud y diámetro ligeramente superior. A continuación se ejecuta el mismo ciclo térmico tal como se ha descrito en el ejemplo anterior. Después de la primera sinterización, se vuelve a laminar hasta una reducción del 20 % de su grosor y se bobina sobre un tubo de alúmina o de un material inerte a las reacciones que ocurren en el proceso. Posteriormente, se introduce de nuevo junto con 1 gr de Hg líquido en el interior de un tubo de cuarzo de diámetro ligeramente superior y se sella al vacío. Finalmente, se vuelve a ejecutar el mismo ciclo térmico que en la etapa anterior. Después de la segunda sinterización, se obtiene una bobina con la mayoría de los granos superconductores que tienen el plano basal ab paralelo a la superficie de la cinta de Ag.

### Ejemplo 3

El siguiente ejemplo ilustra como se puede obtener una lámina gruesa superconductora sobre un sustrato de base Ag según el procedimiento descrito en la presente invención.

Se prepara un precursor multifásico homogéneo de composición  $\text{Re}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  vía sol-gel por el método de acetatos/tartratos descrito en la bibliografía y se deposita por la técnica de "spin coating" una capa de 1  $\mu\text{m}$  de la solución sol-gel sobre un sustrato de Ag de 1  $\text{cm}^2$ . Después se sella al vacío en un tubo de cuarzo de diámetro ligeramente superior junto con un trozo cerámico de 100 mg de  $\text{CaHgO}_2$ . Posteriormente se ejecuta el mismo ciclo térmico descrito en los ejemplos anteriores. Para aumentar la corriente crítica de la lámina superconductora se prensa la lámina obtenida en la primera etapa a 10 Tm/ $\text{cm}^2$  y se sella de nuevo al vacío con 60 mg de Hg líquido. Finalmente se vuelve a repetir el ciclo térmico de la etapa anterior.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de cintas, hilos y láminas superconductoras de  $\text{Hg}_{1-X}\text{M}_X\text{Ba}_{2-Y}\text{Sr}_Y\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  con sustratos de base Ag, donde M significa un catión que estabilice la estructura de valencia igual o más alta que el mercurio y  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  **caracterizado** por las siguientes etapas:

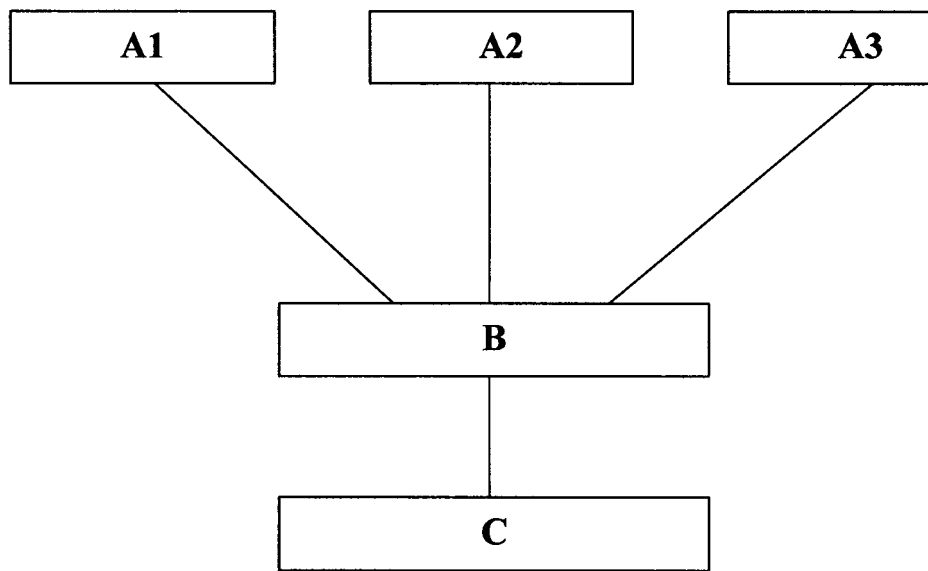
a) Los materiales de partida son:

- El superconductor previamente sintetizado o una mezcla multifásica de los óxidos que lo componen.
- Hg (líquido), HgO,  $\text{CaHgO}_2$  o una fuente externa de Hg vapor en exceso necesario para alimentar la reacción de amalgamación con la Ag.
- La cinta, tubo, o sustrato de Ag o alguna de sus aleaciones donde se va a depositar o introducir el superconductor.

b) Con estos materiales de partida se procede a

la preparación de la cinta, hilo o lámina superconductor. El contenido de la mezcla de polvos superconductores u óxidos precursores se deposita sobre la cinta o sustrato de base Ag o se introduce en el interior de un tubo de base Ag mediante procedimientos convencionales. Posteriormente, se introduce el conjunto en un recipiente herméticamente cerrado para evitar pérdidas de Hg. El Hg para la síntesis del superconductor y para saturar la reacción de amalgamación con la Ag, se puede introducir junto con la mezcla de polvos iniciales (fuente interna) o separadamente dentro del recipiente hermético (fuente externa). Finalmente, se sinteriza en un horno a una temperatura comprendida entre  $700^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$  según la composición. Las velocidades óptimas de calentamiento y de enfriamiento pueden ser variables dependiendo también de la composición.

2. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** por la repetición del proceso b) previa nueva deformación plástica de la lámina, cinta o hilos por prensado, laminado o trefilado para mejorar la textura del superconductor y por consiguiente aumentar la corriente crítica.



**Fig. 1**



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 188 325

⑫ Nº de solicitud: 200001699

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 07.07.2000

⑭ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: C04B 35/45, H01L 39/24

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 5906964 A (CHU et al.) 25.05.1999, columna 3, líneas 9-18,39-50; columna 4, líneas 1-10; columna 5, líneas 23-63.	1,2
X	PEACOCK, G.B.; GAMESON, I.; EDWARDS, P.P.; KHALIQ, M.; YANG, G.; SHIELDS, T.C.; ABELL, J.S. "Fabrication of high-temperature superconducting HgBa <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> +delta within silver-sheated tapes", PHYSICA C, Enero 1997, Vol. 273, páginas 193-197.	1,2
X	SASTRY, P.V.S.S.; LI, Y.; SU, J.; SCHWARTZ, J. "Attempts to fabricate thick HgPb <sub>1223</sub> superconducting films on silver", PHYSICA C, Junio 2000, Vol. 335, páginas 112-119.	1,2

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

19.05.2003

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/1